

521.292

Rec'd PCT/PTO 11 JAN 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Februar 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/013196 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 20/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007872

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juli 2003 (18.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 34 772.7 30. Juli 2002 (30.07.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
., 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(73) Erfinder/Anmelder (nur für US): DANIEL, Thomas
[DE/DE]; Joseph-Haydn-Str. 7, 67165 Waldsee (DE).
RIEGEL, Ulrich [DE/DE]; Steinaecker Str.6, 60386
Frankfurt (DE), ELLIOTT, Mark [GB/DE]; Nietzsches-
tr. 76, 67063 Ludwigshafen (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYMERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYMEREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polymers containing sodium acrylate units, by means of radical polymerisation of sodium acrylate and optionally other monomers in an aqueous medium. According to the invention, an aqueous solution of sodium acrylate is used, which can be obtained by dissolving or dispersing solid sodium acrylate in an aqueous medium. The polymers thus obtained have an improved colour index and a lower residual monomer content in relation to conventionally comparable polymers.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Polymeren, die Natriumacrylateinheiten enthalten, durch radikalische Polymerisation von Natriumacrylat und gegebenenfalls anderen Monomeren in wässrigem Medium, wobei man eine wässrige Lösung von Natriumacrylat einsetzt, die durch Lösen oder Dispergieren von festem Natriumacrylat in einem wässrigen Medium erhältlich ist. Die so erhältlichen Polymeren haben gegenüber herkömmlichen vergleichbaren Polymeren eine verbesserte Farbzahl und einen geringeren Restmonomergehalt.

WO 2004/013196 A1

Verfahren zur Herstellung von Polymeren

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren, die Natriumacrylateinheiten enthalten, in wässrigem Medium.

Die Herstellung von Natriumacrylat ist bekannt. So mischt man
10 beispielsweise gemäß der Lehre der GB-C-1,073,856 eine Lösung von Natronlauge in Methanol mit einer Lösung von Acrylsäure in Methanol bei Temperaturen in dem Bereich von 5 bis 50°C. Vorzugsweise fügt man die Lösung der Natronlauge in Methanol zur Acrylsäurelösung. Das dabei entstehende Natriumacrylat fällt aus der Lösung
15 aus und kann zentrifugiert bzw. abfiltriert werden. Das feste Natriumacrylat kann getrocknet werden, wobei man vorzugsweise eine Temperatur von unterhalb 40°C einstellt.

Aus der EP-B-0 372 706 ist die Herstellung von Salzen der Acrylsäure durch Neutralisation von Acrylsäure mit einer basischen Verbindung in wässrigem Medium bekannt, wobei man Acrylsäure und basische Verbindung zu Wasser zusetzt und den Neutralisationsgrad der Acrylsäure zunächst auf 75 bis 100 Mol-% einstellt, dann den Neutralisationsgrad durch weitere Zugabe der basischen Verbindung
25 auf 100,1 bis 110 Mol-% erhöht, das Reaktionsgemisch 1 Minute bis 120 Minuten bei diesem Neutralisationsgrad beläßt und anschließend soviel Acrylsäure zugibt, daß der Neutralisationsgrad der Acrylsäure 20 bis 100 Mol-% beträgt. Die so erhältlichen wässrigen Lösungen von teilweise oder vollständig neutralisierter Acrylsäure werden in Gegenwart von Vernetzern zur Herstellung von vernetzten Polyacrylaten eingesetzt, die einen geringeren Restmonomeregehalt als diejenigen Polymeren haben, die durch Polymerisation von Acrylaten erhältlich sind, die nicht mit einem Überschuß an Neutralisationsmittel behandelt wurden.

35

Um eine vorzeitige Polymerisation zu vermeiden bzw. zurückzudrängen, enthält die handelsübliche Acrylsäure in aller Regel mindestens einen Stabilisator. Polymerisiert man eine stabilisatorhaltige Acrylsäure, so erhält man beispielsweise bei der Herstellung von superabsorbierenden Polymeren nach dem aus der oben-
40 genannten Literaturstelle bekannten Verfahren gefärbte Produkte. Um farblose Superabsorber herzustellen, ist es erforderlich, eine stabilisatorhaltige Acrylsäure zunächst zu destillieren oder den Stabilisator durch Absorption z.B. an Aktivkohle, aus der Acrylsäure zu entfernen und die Acrylsäure möglichst umgehend zu polymerisieren.
45

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Polymerisationsverfahren zur Verfügung zu stellen, wobei man Polymere erhält, die farblos sind und die außerdem einen geringeren Restmonomergehalt haben als Polymere, die aus einer stabilisatorhaltigen Acrylsäure herstellbar sind.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Polymeren, die Natriumacrylateinheiten enthalten, durch radikalische Polymerisation von Natriumacrylat und gegebenenfalls anderen Monomeren in wässrigem Medium, wenn man eine wässrige Lösung oder Dispersion von Natriumacrylat einsetzt, die durch Lösen oder Dispergieren von festem Natriumacrylat in einem wässrigen Medium erhältlich ist.

Natriumacrylat in fester Form ist zwar in der Literatur beschrieben, wurde jedoch bisher nicht zur Herstellung von Polymeren verwendet. Um Natriumacrylateinheiten enthaltende Polymere herzustellen, ging man bisher immer von wässrigen Natriumacrylatlösungen aus, die - meistens unmittelbar vor der Polymerisation - durch Neutralisieren von reiner Acrylsäure oder von stabilisatorhaltiger Acrylsäure mit wässriger Natronlauge hergestellt wurde. Da reine Acrylsäure nicht beständig ist, war es erforderlich, sie direkt nach der Destillation bzw. nach einer fraktionierten Kristallisation mit wässriger Natronlauge zu neutralisieren. Das feste Natriumacrylat ist ausreichend beständig, so daß es ohne Stabilisierung gegen Polymerisation längere Zeit gelagert und transportiert werden kann. Für Lagerung und Transport von Natriumacrylat sollten die Temperaturen 40°C nicht übersteigen. Sie liegen meistens in dem Bereich von beispielsweise 5 bis 35°C, insbesondere 10 bis 20°C.

Das feste Natriumacrylat hat beispielsweise einen mittleren Teilchendurchmesser von 45 µm bis 2000 µm, vorzugsweise 45 µm bis 500 µm. Vorzugsweise geht man zur Herstellung der wässrigen Monomerlösungen von wasserfreiem Natriumacrylat aus. Das feste, pulverförmige Natriumacrylat, das hygroskopisch ist, kann jedoch auch beispielsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 2 Gew.-% Wasser enthalten. Beim Erhitzen von festem Natriumacrylat tritt bis zu einer Temperatur von 250°C praktisch keine Veränderung des festen Salzes ein, es zersetzt sich vielmehr erst oberhalb dieser Temperatur beim Schmelzen.

Das feste Natriumacrylat ist sehr leicht in Wasser löslich. Man kann daraus wässrige Monomerlösungen oder wässrige Dispersionen bereiten, die beispielsweise 5 bis 75, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-% Natriumacrylat enthalten. Oberhalb einer Konzentration von mehr als 45 Gew.% Natriumacrylat liegen Dispersionen von

Natriumacrylat vor. Diese Lösungen bzw. Dispersionen können direkt polymerisiert werden. Bei der Polymerisation der wässrigen Natriumacrylatdispersionen reagiert zunächst das in Wasser gelöste Natriumacrylat, das dispergierte Natriumacrylat löst sich im Verlauf der Polymerisation. Man kann jedoch auch gegebenenfalls Acrylsäure zu diesen Lösungen geben, so daß man eine partiell neutralisierte Acrylsäure mit einem Neutralisationsgrad von beispielsweise 10 bis 95 Mol-%, vorzugsweise 40 bis 90 Mol-% und insbesondere 60 bis 80 Mol-% erhält.

10

Die wässrigen Monomerlösungen bzw. Dispersionen, die durch Lösen bzw. Dispergieren von festem Natriumacrylat und gegebenenfalls Acrylsäure in Wasser hergestellt werden, können gegebenenfalls weitere wasserlösliche Comonomere enthalten, z.B. Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Alkalimetall- und Ammoniumsalze sowie Amide der genannten Säuren, Hydroxyalkylester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, N-Vinylformamid und Diallyldimethylammoniumchlorid. Die erfindungsgemäß einzusetzenden wässrigen Monomerlösungen von Natriumacrylat können

20

auch mit wasserunlöslichen Monomeren wie Styrol und/oder (Meth)acrylsäureestern von einwertigen Alkoholen, z.B. n-, tert.- oder Iso-butylacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Vinylestern wie Vinylacetat oder Vinylpropionat, copolymerisiert werden. Hierbei erhält man wässrige Dispersionen oder - je nach

25

Menge der bei der Copolymerisation eingesetzten wasserlöslichen Monomeren - wässrige Polymerlösungen von hydrophob modifizierten Polymeren.

In der bevorzugten Verfahrensvariante setzt man der Acrylatlösung

30

vor der Polymerisation noch saure Comonomere wie z.B. Acrylsäure zu.

Das feste Natriumacrylat kann erfindungsgemäß auch ganz oder teilweise durch ein anderes festes wasserlösliches Salz ersetzt

35

werden, z.B. durch Kaliumacrylat oder durch Erdalkalimetallacrylate wie insbesondere Magnesium-, Strontium oder Bariumacrylat. Auch Mischungen der in Betracht kommenden festen Alkalimetall- und Erdalkalimetallacrylate können polymerisiert werden.

40

Die erfindungsgemäß einzusetzenden wässrigen Monomerlösungen oder Dispersionen von Natriumacrylat und gegebenenfalls Acrylsäure werden vorzugsweise zur Herstellung von wasserunlöslichen, vernetzten, gelförmigen Polymerisaten verwendet. Solche Polymeren werden erhalten, indem man die erfindungsgemäß einzusetzenden

45

wässrigen Lösungen von Natriumacrylat in Gegenwart von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew.-% eines mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisenden Monomeren

- polymerisiert. Geeignete Vernetzer sind beispielsweise N,N'-Methylenbisacrylamid, Diacrylate oder Dimethacrylate von Polyalkylenglykolen mit Molmassen von 100 bis 1500, Trimethylolpropantrimethacrylat, mindestens zweifach mit Acrylsäure oder mit
- 5 Methacrylsäure veresterte Umsetzungsprodukte von Trimethylolpropan mit 1 bis 8 Mol Ethylenoxid pro OH-Gruppe, insbesondere die vollständig mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterten Umsetzungsprodukte von Trimethylolpropan mit 2 bis 6 Mol Ethylenoxid pro OH-Gruppe, Triallylamin oder Tetraallylammoniumchlorid.
- 10 Verfahren zur Herstellung der gelförmigen, vernetzten Polymeren sind beispielsweise aus der zum Stand der Technik genannten EP-B-0 372 706, Seiten 6 und 7 sowie der WO-A-99/42494, Seiten 4 bis 8 sowie der WO 01/38402 bekannt. Man erhält teilchenförmige Hydrogele, die einen mittleren Teilchendurchmesser von beispielsweise
- 15 weise 45 bis 1000 μm , vorzugsweise 150 bis 850 μm , besonders bevorzugt <700 μm haben.

- Um teilchenförmige Hydrogele mit einer hohen Gelfestigkeit herzustellen, unterwirft man die teilchenförmigen Hydrogele einer
- 20 Oberflächennachvernetzung. Beispiele für geeignete Oberflächennachvernetzungsmittel sind mehrwertige Alkohole, vgl. US-A-4 666 983, sowie 2-Oxazolidinone, vgl. WO-A-99/42494. Die Nachvernetzung von teilchenförmigen Hydrogelen ist in den genannten Literaturstellen ausführlich beschrieben. Üblicherweise be-
- 25 sprüht man die teilchenförmigen Hydrogele mit einer Lösung mindestens eines Vernetzers in einem inerten Lösemittel wie Wasser oder Gemischen von Wasser mit einem einwertigen oder mehrwertigen Alkohol. Zur Oberflächennachvernetzung erhitzt man die mit einer Lösung des Vernetzers behandelten Hydrogelteilchen auf eine
- 30 Temperatur in dem Bereich von 50 bis 250°C, vorzugsweise 115 bis 190°C.

- Die erfindungsgemäße Verwendung von festem Natriumacrylat zur Herstellung der wäßrigen Monomerlösungen führt zu Polymeren, die
- 35 gegenüber den nach den bekannten Verfahren erhaltenen teilchenförmigen Hydrogelen eine verbesserte Farbzahl und einen geringeren Restmonomergehalt an Acrylsäure aufweisen.

- Die Salze der Acrylsäure sind in festem Zustand als auch in wäß-
- 40 riger Lösung stabil, so daß bei der Lagerung der festen Salze bzw. von wäßrigen Lösungen der Salze keine Diacrylsäure gebildet wird. Polymere, die aus diesen Monomeren hergestellt werden, können ohne Erhöhung des Restgehaltes an Acrylsäure im Polymeren auf höhere Temperaturen erhitzt werden, z.B. auf 190 bis 210°C. Wird
- 45 dagegen bei der Polymerisation Acrylsäure eingesetzt, die Diacrylsäure enthält, so beobachtet man beim Erhitzen von Polymeren, die aus diesen Monomeren hergestellt wurden, eine Rückspaltung

der einpolymerisierten Diacrylsäure unter Freisetzung von Acrylsäure. Daher haben solche Polymere nach einer thermischen Beanspruchung einen höheren Restmonomergehalt als vorher. Natriumacrylat braucht außerdem nicht durch Zusatz von Inhibitoren gegen vorzeitige Polymerisation stabilisiert zu werden.

So erhält man beispielsweise nach der Oberflächenvernetzung teilchenförmige Hydrogele mit einer Farbzahl nach DIN 5033 L ≥ 90 sowie Farbzahl b < 10 , vorzugsweise ist L ≥ 93 und b < 8 .

10

Die Werte für die SFC (Saline Flow Conductivity) der an der Oberfläche nachvernetzten Teilchen betragen beispielsweise >25 , bevorzugt >60 und insbesondere >100 . Der Gehalt an restlicher Acrylsäure in den teilchenförmigen Hydrogelen, die einer Oberflächenvernetzung unterworfen wurden, liegt beispielsweise <500 ppm, vorzugsweise <300 ppm. Diese Teilchen haben eine CRC (Centrifuge Retention Capacity) von 20 bis 35 g/g.

15

Meßmethoden

20

Die Bestimmung swe 16 h-Extrahierbaren wurde gemäß ISO/DIS 17190-10 durchgeführt. SFC (Saline Flow Conductivity) wurde nach der in der US-A-5,599,335 angegebenen Testmethode bestimmt.

25 CRC (Centrifuge Retention Capacity) und AUL (Absorption under Load) wurden nach der auf den Seiten 8 und 9 der WO-A-99/42494 gegebenen Vorschrift ermittelt.

Die Farbzahlen wurden nach DIN 5033 ermittelt (siehe auch Richard S. Hunter, The Measurement of Appearance, Wiley Ny 1975).
30 Verwendet wurde ein Hunterlab LS 5100 Colorimeter.

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent.

35 Vergleichsbeispiel 1

In einem Kunststofffaß mit innenliegendem Wärmeaustauscher wurden 14,24 kg 50%ige wäßrige Natronlauge vorgelegt und schrittweise unter Kühlen mit 17,08 kg Acrylsäure, die mit 200 ppm Hydro-
40 chinonmonomethylether stabilisiert war, neutralisiert. Gleichzeitig wurden portionsweise 28,68 kg vollentsalztes Wasser zugegeben, um die Reaktionslösung zu verdünnen. Die Temperatur hielt man dabei stets unter 40 °C.

45 In die teilneutralisierte Lösung wurden 103 g des Diacrylats von Polyethylenglykol der Molmasse 400 (Sartomer SR 344) zugemischt. Danach inertisierte man die Lösung durch Einleiten von Stick-

stoffgas bis der Sauerstoffgehalt der Reaktionsmischung <2 ppm betrug. Dann wurden 427 g einer 10 %igen wäßrigen Natriumpersulfatlösung eingemischt. Die Reaktionslösung wurde dann unter einem Stickstoffstrom in eine eben aufgestellte und mit Folie abgedeckte Wanne gegossen, so daß die Schichthöhe überall ca. 6 cm betrug. Beim Eingießen der Reaktionslösung in die Wanne dosierte man mit Hilfe von Pumpen folgende Initiatorlösungen gleichmäßig zu: 85 g 10 %ige wäßrige Lösung von 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (V-50, Wako), 342 g einer 2,5 Gew. %igen Wasserstoffperoxidlösung und 102 g einer 2,5 Gew. %igen Ascorbinsäurelösung.

Die Polymerisation setzte innerhalb weniger Minuten ein. Nach Erreichen der Peaktemperatur ließ man das Gel noch 4 Stunden in der Wanne altern. Es wurde dann in Stücke geschnitten, mittels eines handelsüblichen Fleischwolfs zu einem feinkrümeligen Gel zerkleinert und 3 h bei 160 °C im Umluftschrank auf Horden getrocknet.

Anschließend wurde der getrocknete Superabsorberkuchen mechanisch zerkleinert, auf einem Walzenstuhl gemahlen, und die Fraktion 300 - 850 µm ausgesiebt. Diese Fraktion wurde für die weiteren Untersuchungen verwendet. Der teilchenförmige Superabsorber (Grundpolymer) hatte folgende typische Eigenschaften: CRC = 37 g/g, extrahierbare Anteile nach 16h Lagerung in 0,9 %iger Kochsalzlösung = 9,9 %, Restmonomere (Acrylsäure) = 390 ppm.

Ein Teil dieser Fraktion wurde gemäß der in WO 99/42494 beschriebenen Weise mit 2-Oxazolidinon nachvernetzt, indem man ein Gemisch aus 0,10 % 2-Oxazolidinon, 1,47 % Isopropanol und 3,43 % vollentsalztem Wasser (Gewichtsangaben sind jeweils bezogen auf zu vernetzenden Superabsorber) homogen auf das Superabsorbergranulat aufsprühte. Dieses Material wurde anschließend bei 185 °C für 60 min im Umlufttrockenschrank getempert. Das so erhaltene an der Oberfläche nachvernetzte teilchenförmige Hydrogel hatte folgenden Eigenschaften:

CRC = 30 - 31 g/g

AUL 0.7 psi = 25 - 26 g/g

SFC = 25 - 35

Restmonomere (Acrylsäure) = 570 ppm

Farbzahlen L = 84 / a = -0,6 / b = 15.

Beispiel 1

Das Vergleichsbeispiel wurde mit den Ausnahmen wiederholt, daß man zur Herstellung der Monomerlösung in einem Kunststofffaß mit innenliegendem Wärmeaustauscher 4,27 kg Acrylsäure vorlegte und

7

portionsweise 16,73 kg festes Natriumacrylatsalz sowie 39 kg vollentsalztes Wasser eintrug. Die Mischung wurde dabei solange intensiv gerührt, bis sich eine völlig homogene Lösung gebildet hatte. Die Temperatur wurde im Bereich von 20 - 40 °C gehalten.

- 5 Die so hergestellte Monomerlösung wurde dann nach der im Vergleichsbeispiel gegebenen Vorschrift polymerisiert.

Das Grundpolymer (Teilchengröße 300 bis 850 µm) hatte folgende Eigenschaften: CRC = 37,5 g/g, extrahierbare Anteile nach 16h

- 10 Lagerung in 0,9 % Kochsalzlösung = 9,7 %, Restmonomere (Acrylsäure) = 320 ppm.

Das teilchenförmige Grundpolymer wurde anschließend, wie im Vergleichsbeispiel beschrieben, einer Oberflächennachvernetzung

- 15 unterworfen. Man erhielt ein teilchenförmiges Hydrogel, das folgende typische Eigenschaften hatte:

CRC = 30 - 31 g/g

AUL 0.7 psi = 25 - 26 g/g

- 20 SFC = 25 - 35

Restmonomere (Acrylsäure) = 380 ppm

Farbzahlen L = 92 / a = -0,4 / b = 7.

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polymeren, die Natriumacrylat-
5 einheiten enthalten, durch radikalische Polymerisation von Natriumacrylat und gegebenenfalls anderen Monomeren in wäßrigem Medium, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Lösung oder Dispersion von Natriumacrylat einsetzt, die durch Lösen oder Dispergieren von festem Natriumacrylat in einem
10 wäßrigen Medium erhältlich ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Lösung von Natriumacrylat einsetzt, die 10 bis 100 Mol-% Natriumacrylat und 0 bis 90 Mol-% Acrylsäure ent-
15 hält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Lösung von Natriumacrylat einsetzt, die 10 bis 95 Mol-% Natriumacrylat und 5 bis 90 Mol-% Acrylsäure
20 enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Lösung von Natriumacrylat einsetzt, die 40 bis 90 Mol-% Natriumacrylat und 10 bis 60 Mol-% Acrylsäure
25 enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung 0,001 bis 5 Mol-% eines mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen auf-
30 weisenden Monomeren enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung der wäßrigen Monomerlösung festes, wasserfreies Natriumacrylat einsetzt.
35
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man festes Natriumacrylat mit einem Wassergehalt von 0,1 bis 10 Gew.-% einsetzt.
- 40 8. Natriumacrylateinheiten enthaltende Polymere, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 7.

9. Verwendung von festem Natriumacrylat zur Herstellung von Polymeren durch Lösen des festen Natriumacrylats in Wasser zu einer wäßrigen Monomerlösung und Polymerisieren der Monomerlösung gegebenenfalls in Gegenwart von anderen Monomeren.

5

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem das feste Natriumacrylat ganz oder teilweise durch ein anderes wasserlösliches Salz der Acrylsäure ersetzt wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07872

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F20/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	AU 452 133 B (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 8 February 1973 (1973-02-08) the whole document ---	1-10
X	EP 0 347 241 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO., LTD.) 20 December 1989 (1989-12-20) page 3, line 42 - line 57 page 4, line 58 -page 5, line 17; claims 1-6 ---	1-10
X	FR 2 367 083 A (KAO SOAP CO., LTD.) 5 May 1978 (1978-05-05) the whole document ---	1-10
A	EP 0 303 518 A (AMERICAN COLLOID COMPANY) 15 February 1989 (1989-02-15) page 4, line 1 - line 22; claims 1-25 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 December 2003

Date of mailing of the international search report

18/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07872

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 312 952 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 26 April 1989 (1989-04-26) claims 1-10</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07872

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
AU 452133	B	29-08-1974	AU 452133 B2	29-08-1974
			AU 3195171 A	08-02-1973
EP 347241	A	20-12-1989	JP 1318022 A	22-12-1989
			JP 2034607 A	05-02-1990
			DE 68908490 D1	23-09-1993
			DE 68908490 T2	02-12-1993
			EP 0347241 A2	20-12-1989
			KR 9709239 B1	09-06-1997
			US 4957984 A	18-09-1990
FR 2367083	A	05-05-1978	JP 997532 C	20-05-1980
			JP 53046389 A	25-04-1978
			JP 54030710 B	02-10-1979
			AU 507812 B2	28-02-1980
			AU 2940477 A	24-05-1979
			DE 2744727 A1	13-04-1978
			FR 2367083 A1	05-05-1978
			GB 1569331 A	11-06-1980
			US 4093776 A	06-06-1978
EP 303518	A	15-02-1989	AT 85801 T	15-03-1993
			AU 2101088 A	02-03-1989
			BR 8804120 A	07-03-1989
			DE 3878500 D1	25-03-1993
			DE 3878500 T2	03-06-1993
			EP 0303518 A2	15-02-1989
			JP 1126310 A	18-05-1989
			KR 130652 B1	07-04-1998
			US 4985518 A	15-01-1991
EP 312952	A	26-04-1989	US 4833222 A	23-05-1989
			AT 100476 T	15-02-1994
			AU 2346988 A	27-04-1989
			BR 8805662 A	18-07-1989
			CN 1033280 A ,B	07-06-1989
			DE 3887258 D1	03-03-1994
			DE 3887258 T2	21-07-1994
			EP 0312952 A2	26-04-1989
			FI 884873 A	23-04-1989
			JP 1146902 A	08-06-1989
			KR 9202338 B1	21-03-1992

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08F20/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	AU 452 133 B (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 8. Februar 1973 (1973-02-08) das ganze Dokument	1-10
X	EP 0 347 241 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO., LTD.) 20. Dezember 1989 (1989-12-20) Seite 3, Zeile 42 - Zeile 57 Seite 4, Zeile 58 - Seite 5, Zeile 17; Ansprüche 1-6	1-10
X	FR 2 367 083 A (KAO SOAP CO., LTD.) 5. Mai 1978 (1978-05-05) das ganze Dokument	1-10
A	EP 0 303 518 A (AMERICAN COLLOID COMPANY) 15. Februar 1989 (1989-02-15) Seite 4, Zeile 1 - Zeile 22; Ansprüche 1-25	1
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Dezember 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/12/2003

 Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Permentier, W

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 312 952 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 26. April 1989 (1989-04-26) Ansprüche 1-10 -----	1

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
AU 452133	B	29-08-1974	AU	452133 B2	29-08-1974
			AU	3195171 A	08-02-1973
EP 347241	A	20-12-1989	JP	1318022 A	22-12-1989
			JP	2034607 A	05-02-1990
			DE	68908490 D1	23-09-1993
			DE	68908490 T2	02-12-1993
			EP	0347241 A2	20-12-1989
			KR	9709239 B1	09-06-1997
			US	4957984 A	18-09-1990
FR 2367083	A	05-05-1978	JP	997532 C	20-05-1980
			JP	53046389 A	25-04-1978
			JP	54030710 B	02-10-1979
			AU	507812 B2	28-02-1980
			AU	2940477 A	24-05-1979
			DE	2744727 A1	13-04-1978
			FR	2367083 A1	05-05-1978
			GB	1569331 A	11-06-1980
			US	4093776 A	06-06-1978
EP 303518	A	15-02-1989	AT	85801 T	15-03-1993
			AU	2101088 A	02-03-1989
			BR	8804120 A	07-03-1989
			DE	3878500 D1	25-03-1993
			DE	3878500 T2	03-06-1993
			EP	0303518 A2	15-02-1989
			JP	1126310 A	18-05-1989
			KR	130652 B1	07-04-1998
			US	4985518 A	15-01-1991
EP 312952	A	26-04-1989	US	4833222 A	23-05-1989
			AT	100476 T	15-02-1994
			AU	2346988 A	27-04-1989
			BR	8805662 A	18-07-1989
			CN	1033280 A , B	07-06-1989
			DE	3887258 D1	03-03-1994
			DE	3887258 T2	21-07-1994
			EP	0312952 A2	26-04-1989
			FI	884873 A	23-04-1989
			JP	1146902 A	08-06-1989
			KR	9202338 B1	21-03-1992